Über die Einwirkung von Aminen auf die Chinonsulfosäure.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.

ACAD.
LUDWIGS
BIBL.

Vorgelegt von

S. Gutmann

aus Heidenheim (Bayern).

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 1907.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Einleitung.

Die Einwirkung von Anilin auf Chinone kann auf zweierlei Weise vor sich gehen, es entstehen so die Chinonanile und die Chinonanilide.

Erstere sind dadurch charakterisiert, daß der Chinonsauerstoff gegen den Rest C_6H_5N = unter Wasseraustritt ersetzt wird:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{\leqslant}^{O}_{NC_6H_5} + H_2O.$$

Über die Konstitution und Bildung der Chinonanilide waren die Ansichten infolge der eigentümlichen Reaktion lange Zeit sehr geteilt gewesen. Während A. W. Hofmann[1]), der Entdecker des Chinonanilids und mit ihm Kekulé[2]) annahmen, daß unter Freiwerden von Wasserstoff ein oder zwei Atome Wasserstoff im Kern substituiert werden und dem Chinonanilid demnach die Formel $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$ gaben, vertrat Wichelhaus[3]) die Anschauung, daß es nach der Formel $C_6H_4{<}^{O\,NH\,C_6H_5}_{O\,NH\,C_6H_5}$ zusammengesetzt sei, daß also das Anilin nicht sinkt mit dem Kern, sondern durch die Chinonsauerstoffe verbunden sei.

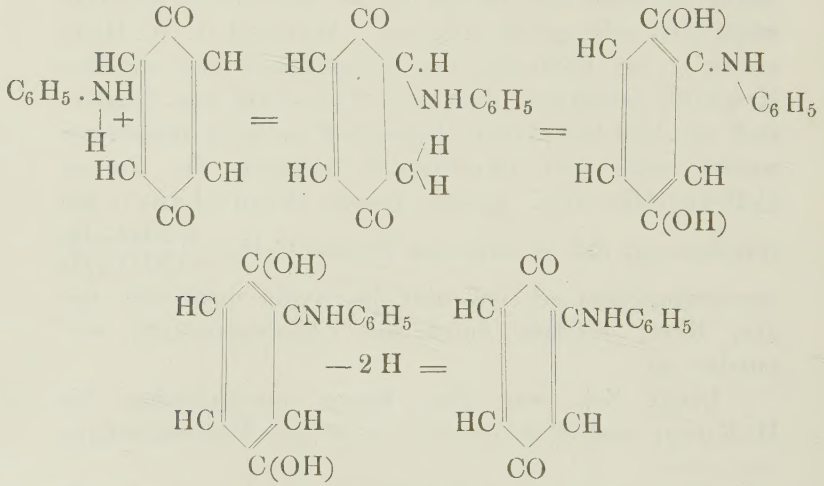
Lange Zeit war diese Frage unentschieden, bis H. Knapp und G. Schultz[4]) durch ihre Untersuchungen

---

[1]) A. W. Hofmann, J. 1863, 415.
[2]) Kekulé, Chemie der Benzolderivate.
[3]) Wichelhaus, Ber. **5**, 851.
[4]) H. Knapp und G. Schultz, Ann. d. Ch. **210**, 172.

»Über die Einwirkungen von Aminen auf gechlorte Chinone« die Richtigkeit der Hofmann-Kekuléschen Formel feststellten.

Endlich wurde auch nach Aufstellung der »Fittigschen Ketonformel« über die Bildung des Chinonanilides eine verständlichere Erklärung gefunden. Der Grundgedanke der Rügheimerschen[1]), Joh. Thieleschen[2]) und Kehrmann'schen[3]) Anschauung ist, daß der Substitution der Aminreste unter Sprengung der Kohlenstoffdoppelbindung eine Addition an die Äthylenbindungen des Chinonkernes vorausgeht. Während nun Rügheimer und Thiele vorher eine Umlagerung in die Hydrochinonverbindung annehmen, die auf Kosten von weiterem Chinon in die Chinonverbindung übergeführt wird, denkt sich Kehrmann das Additionsprodukt direkt ohne Umlagerung durch Oxydation in die Anilidoverbindung übergeführt. Da Rügheimers Formeln den Vorgang sehr klar erläutern, seien diese hier angeführt:



[1]) Rügheimer, Ann. d. Ch. **287**, 50.
[2]) Joh. Thiele, Ann. d. Ch. **306**, 134.
[3]) Kehrmann, Ber. **31**, 978.

Die Bildung der Chinonanilide geht ziemlich leicht vor sich, häufig schon in der Kälte und es ist am geeignetsten beide Komponenten in alkoholischer Lösung zusammenzubringen. Man erhält dabei die Chinonderivate sofort in guten Krystallen, meistens als dunkelgefärbte Blättchen oder Nädelchen. Sie zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und in sonstigen Lösungsmitteln aus, während sie von konzentrierter Schwefelsäure leicht mit schön roter, violetter oder blauer Farbe aufgenommen werden. Meistens besitzen sie keinen Schmelzpunkt, sondern sublimieren bei stärkerem Erhitzen.

Die wichtigeren Verbindungen der Chinone und Chinonderivate mit Anilin sind folgende:

A. Chinonanile.

2,5-Dianilinochinonanil, $(C_6H_5NH)_2C_6H_2ONC_6H_5$, entsteht bei kurzem Erwärmen von einem Teil Chinon mit zwanzig Teilen Eisessig und zwei Teilen Anilin (Zincke, Hagen, Ber. 18, 787); oder ferner beim Erwärmen von einem Teil Chinonphenylimid mit 15—20 Teilen Anilin auf 100° (Bandrowski, M. 9, 415).

Azophenin-Dianilinochinondianil,
$(NHC_6H_5)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$,
entsteht bei kurzem Schmelzen von Chinondianilid, $(NHC_6H_5)_2C_6H_2O_2$, mit Anilin und salzsaurem Anilin (O. Fischer, Hepp, Ber. 21, 683); nach Witt, Thomas, Journal of the chemical society 43, 415 aus *p*-Nitrosophenol und salzsaurem Anilin durch 24-stündiges Erhitzen auf 100°; nach Ikuta, Ann. 243, 285 beim Erwärmen von 100 g *p*-Nitrosophenylanilin, $C_6H_4(NO)(NHC_6H_5)$ mit 100° salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60—70° und noch bei vielen anderen Prozessen.

Chlorazophenin, $(NHC_6H_5)_2C_6HCl(NC_6H_5)_2$,
entsteht bei 2—3-stündigem Erhitzen von 6 Teilen Anilin mit 2 Teilen *p*-Chlor-*p*-Nitrosodiphenylamin in 1,1 Teilen

salzsaurem Anilin auf 60—70° (O. Fischer, Hepp, Ber. **20**, 481; Ikuta, Ann. **243**, 289).

Chlor-*p*-Anilinooxychinonanil,

$$OC_6HCl(OH)NC_6H_5)(NHC_6H_5),$$

entsteht beim Kochen einer Lösung von 1 Molekül 6-Chlor-2,5-Dioxychinon in Eisessig mit 2 Molekülen Anilinacetat (Kehrmann, Ber. **23**, 900).

p-Anilinooxychinonanil,

$$OHC_6H_2(NHC_6H_5)\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NC_6H_5,\end{matrix}$$

entsteht beim Behandeln der Äther dieses Körper mit ganz verdünntem alkoholischem Kali (Zincke, Hagen, Ber. **18**, 788).

Tetraoxychinonanil,

$$(OH)_4C_6ONC_6H_5(O:N = 1:4),$$

erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Hexaoxybenzol mit Anilin und Stehenlassen an der Luft (Nietzki, Schmidt, Ber. **21**, 1854.)

Rhodizonanil,

$$(OH)_4C_6O_3N(C_6H_5) + C_6H_5NH_2,$$

stellt man durch Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon her (Nietzki, Schmidt, Ber. **21**, 1855).

Anilinotoluchinonanil,

$$CH_3C_6H_2O(NHC_6H_5)(NC_6H_5),$$

wird erhalten durch Erhitzen von Toluchinon gelöst in Eisessig mit *o*-Nitranilin (Leicester, Ber. **23**, 2796).

Dianilinotoluchinonanil

entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Zincke, Hagen, Ber. **16**, 1559).

Von 1,4-Naphthochinon sind folgende Anile charakteristisch:

Naphthochinondianil

$= \beta$-Anilinonaphthochinon-α-Anil,

$$(NHC_6H_5)\,C_{10}H_5\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown (NC_6H_5),\end{matrix}$$

entsteht beim Erhitzen gleicher Teile Anilin und salzsaurem Diiminonaphthols auf 100—130° (Goco, Ber. 13, 124); auch beim Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heißen alkoholischen Lösung von β-Naphthochinon (Zincke, Ber. 481).

Dichloranilinonaphthochinonanil,

$$= (NHC_6H_5)C_{10}Cl_2H_3\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$$

entsteht beim Schmelzen von Nitroso-α-Naphthol oder Nitroso-β-Naphtol mit β-Chloranilin und salzsaurem p-Chloranilin (O. Fischer, Hepp, Ber. 21, 681).

β-Chloranilinonaphthochinonanil

$$= (NHC_6H_5)\,.\,C_{10}H_4\begin{matrix}\diagup NC_6H_5,\\ \diagdown O\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

wird bei Versetzen einer heißen essigsauren Lösung von 2,2,3,4,4-Pentachlortetrahydronaphtochinon mit überschüssigem Anilin erhalten (Zincke, Kegel, Ber. 21, 1046).

2-Anilino-3-Nitronaphthochinonanilid,

$$(NHC_6H_5)C_{10}H_4NO_2\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NHC_6H_5,\end{matrix}$$

bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf 4-Chlor-3-Nitro-β-Naphtochinon (Zincke, Kegel, Ber. 21, 3389).

Anilinonaphtochinonsulfosäureanil,

$$C_{10}H_4\underset{1}{O_1}(NHC_6\underset{3}{H_5})SO_3\underset{?}{H}\,.\,NH_5\underset{4}{C_6}.$$

Kocht man das Ammoniumsalz der Naphthochinonsulfosäure $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O\\ SO_3\\ O\end{matrix}\right.\begin{matrix}1\\ NH_4\\ 4\end{matrix}$? mit Anilin und Alkohol, säuert an, hierauf so erhält man diese Verbindung (Seidel, Ber. 25, 425).

B. Chinonanilide.

2,5-Dianilinochinon (Chinonanilid),
$(NHC_6H_5)_2C_6H_2O_2$,
entsteht neben Hydrochinon und einem braunroten Körper beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol (Knapp, G. Schultz, Ann. **210**, 178), Hofmann, J. 1863, 415); auch beim Erwärmen von Chlorchinon mit einer alkoholischen Anilinlösung (Niemeyer, Ann. **228**, 331).

Von ähnlicher Konstitution sind:

3,6-Dichlordianilinochinon, Chloranilanilid,
$(NHC_6H_5)_2C_6Cl_2O_2$,
bildet sich beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (Knapp, G. Schultz, Ann. **210**, 187); auch beim Eingießen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinon (Andresen, J. pr. [2], **28**, 423).

Dichloranilinochinon, $C_6HCl_2O_2(NHC_6H_5)$.

a) 3,6-Dichlor-2-Anilinochinon erhält man nach Niemeyer, Ann. **228**, 335 aus einer heißen Lösung von 2,5-Dichlorchinon durch Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure und viel Anilin.

b) 3,5-Dichlor-2-Anilinochinon stellt man aus 2,6-Dichlorchinon und Anilin her (Niemeyer, Ann. **228**, 335).

3,5,6-Trichloranilinochinon,
$C_6Cl_3H_2(NHC_6H_5)$,
bildet sich aus Trichlorchinon und wenig Anilin in essigsaurer Lösung (Niemeyer, Ann. **228**, 337).

Monochlordianilinochinon, $C_6ClHO_2(NHC_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile Trichlorchinon und Anilin in alkoholischer Lösung (Knapp und G. Schultz, Ann. **210**, 181).

Dibromdianilinochinon, $C_6Br_2O_2(NHC_6H_5)_2$, wird nach Stenhonse, Ann. Spl. **8**, 22 durch Eingießen

von Anilin in eine heiße Benzollösung von Bromanil hergestellt.

Dianilinonitrochinon, $(NHC_6H_5)_2C_6HNO_2O_2$, wird beim Erwärmen von Nitrochinon mit Anilin und Alkohol hergestellt. (Friedländer, Ber. 28, 1387, Kehrmann, Ber. 32, 1065).

2,5-Anilinooxychinon, $(OH)C_6H_2(NHC_6H_5)O_2$, entsteht nach Zinke, Hagen beim Erwärmen von Anilinooxychinonanilid mit sehr verdünnter Kalilauge.

Anilinotoluchinon, $CH_3C_6H_2O_2NHC_6H_5$.

a) α-Derivat entsteht in kleiner Menge neben dem Di- und Trianilid bei der Einwirkung von Anilin auf eine alkoholische Lösung von Toluchinon (Hagen, Zincke, Ber. 16, 1559).

b) 4- oder 6-Anilinotoluchinon bildet sich beim Schütteln einer Lösung von 4-Anilino-5-Aminokresol-2-Äthyläther in verdünnter Salzsäure mit verdünnter Eisenchloridlösung (Jakobson, Ann. 287, 151).

Dianilinotoluchinon, $(NHC_6H_5)_2C_6H(CH_3)O_2$, entsteht bei mehrstündigem Digerieren von einem Teil 4- oder 6-Anilinotoluchinon mit einem Teil Anilin und Alkohol (Jakobson, Ann. 287, 151; Zincke, Hagen, Ber. 16, 1559).

Anilinooxytoluchinon, $CH_3C_6HO_2OH(NHC_6H_5)$, entsteht beim Kochen von Dianilinotoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure (Hagen, Zincke, Ber. 16, 1560).

Anilide von 1,4-Naphthochinon.

2. Anilinonaphthochinon, $(NHC_6H_5)C_{10}H_5O_2$.

Nach Plimpton entsteht es beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α-Naphthochinon mit Anilin; auch beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Hydronaphthochinon an der Luft; Liebermann, Ja-

kobson erhielten es beim Kochen von Oxynaphthochinon mit Essigsäure und Anilin (Ann. **211**, 82).

Chloranilinonaphthochinon, $(NHC_6H_5)C_{10}H_4ClO_2$, entsteht beim Behandeln von Dichlornaphthochinon (Sdp. 159°) mit Anilin (Knapp, G. Schultz, Ann. **210**, 189).

p-Bromanilinonaphthochinon, $NHC_6H_4BrC_{10}H_5O_2$, entsteht beim Behandeln von *α*-Naphthochinon mit *p*-Bromanilin (Boltzer, Ber. **14**, 1902).

Anilinodichlornaphthochinon, $NHC_6H_5C_{10}H_3Cl_2O_2$.

a) Derivat aus Trichlornaphthochinon entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Trichlornaphthochinon mit Anilin (Claus, Schmidt, Ber. **19**, 3178).

b) Anilino-7,8-Dichlornaphthochinon. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 7,8-Dichlornaphthochinon mit Anilin (Hellström, Ber. **21**, 3270).

Chloranilinonaphthochinonsulfonsäure,
$(NHC_6H_5)C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2$,
entsteht beim Eintröpfeln von Anilin in eine heiße, wäßrige Lösung von dichlornaphthochinonsulfonsaurem Natrium; durch Herstellung des Bariumsalzes, Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung. (Claus, Schoenveld, J. pr. [2] **37**, 190).

Betrachten wir die im Vorherstehenden angeführten Verbindungen, die Anile und die Anilide sowohl des Benzo- als auch des Naphthochinons, so ist zu finden, daß in den Kern entweder ein oder zwei Anilinreste eingetreten sind, während die Chinonsauerstoffe ebenfalls ganz oder nur teilweise durch Anilin ersetzt sein können; bei keiner dieser Verbindungen sind drei Kernwasserstoffe durch Anilin ersetzt.

Kocht man nun das chinonsulfosaure Kalium mit Anilin und Alkohol und säuert dann nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure an, so erhält man aus dieser Flüssigkeit einen schön krystallisierten Körper, welcher den Analysen-

zahlen gemäß von Stäble in seiner Dissertationsarbeit für die Trianilidobenzochinonsulfonsäure angesehen wurde.

Da Herr Professor Schultz diese Verbindung für unwahrscheinlich hielt, stellte er mir die Aufgabe, diesen Körper näher zu untersuchen und die Konstitution desselben festzustellen.

Im Anschlusse daran wurde dann die Einwirkung von anderen Aminen auf das chinonsulfonsaure Kalium untersucht.

Bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien, des chinonsulfonsauren Kaliums und des entsprechenden Ammoniumsalzes gelang, es die Methoden zu ihrer Herstellung zu vereinfachen, auch eine neue Methode zur Herstellung des chinonsulfosauren Kaliums zu finden.

Experimentelles.

Das Ammoniumsalz der Chinonsulfosäure wird nach Schultz und Stäble[1]) hergestellt, indem man in eine Suspension von 4-Amidophenol-2-Sulfosäure Bleisuperoxyd in sehr kleinen Portionen (ca. 1 g pro Minute) unter guter Eiskühlung und heftigem Schütteln einträgt.

Das Eintragen von Bleisuperoxyd ist nun, da ein großer Überschuß angewendet werden muß, eine ziemlich zeitraubende Arbeit.

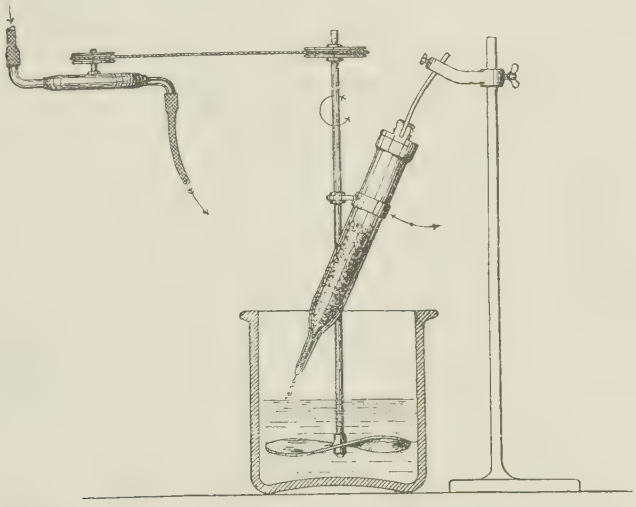
Daher habe ich durch eine geeignete Vorrichtung das Bleisuperoxyd selbsttätig einschütteln lassen.

Die in einem Filtrierstutzen befindliche Schwefel- und Amidosäure wurde durch einen Rührer rasch bewegt. An diesen wurde eine an einem Stativ befestigte Röhre, welche in eine Spitze ausgezogen und mit einer Nabe versehen war, so gelegt, daß sie bei jeder Verdrehung von dem Rührer gestreift wurde. Die Röhre war mit Bleisuperoxyd gefüllt. Durch die Reibung entstanden Erschütterungen, durch die das Bleisuperoxyd in kleinen Mengen in die Flüssigkeit eingestreut wurde. Die erhaltenen Ausbeuten waren gut; durch Einsparen des Schüttelns und langsamen Eintragens des Bleisuperoxydes wurde also die Herstellung des Ammoniumsalzes der Chinonsulfosäure wesentlich vereinfacht.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß mir anfangs sehr viele Oxydationen infolge der ungeeigneten Art des Bleisuperoxydes mißlangen. Nach Stäble muß das Bleisuperoxyd möglichst rein und chlorfrei sein. Es wurde

[1]) J. 1904, Bd. 69.

nun das Bleisuperoxyd nach Dennstedt auch sehr reine Produkte von Kahlbaum angewendet, ohne einen Erfolg zu haben. Diese Produkte waren nämlich zu trocken für die Oxydation; mit gutem Erfolge reagiert nur Bleisuperoxyd, welches ziemlich wasserhaltig ist.



Oxydation der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure mit Natriumchromat und verdünnter Schwefelsäure.

Zu einer durch Eis gut gekühlten Mischung von 8 g Natriumchromat, gelöst in 30 ccm Wasser, mit 60 g verdünnter Schwefelsäure wurden 5 g mit etwas Wasser angerührte Amidophenolsulfosäure unter heftigem Rühren innerhalb einiger Minuten gegossen. Man läßt dann einige Zeit unter Eiskühlung stehen, schüttelt öfters um und filtriert die Lösung ab. Durch eine gesättigte Kaliumchloridlösung wird sodann das Kalisalz der Chinonsulfosäure ausgefällt.

Zur Kaliumbestimmung wurde das erhaltene Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, das krystallisierte Produkt mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ausge-

waschen und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Diese Krystalle stellen Prismen vor, dieselben Formen, die man durch Krystallisation von chinonsulfosaurem Kalium aus verdünntem Alkohol immer erhält.

Die Kalibestimmung wurde in einem Platintiegel ausgeführt durch Zugabe von drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und langsamem Abrauchen derselben.

$C_6H_3 \begin{cases} O \\ SO_3K \\ O \end{cases}$ enthält 17,25 % Kalium.

0,2662 g Substanz ergaben 0,1030 g K_2SO_4.

Gefunden 17,34 % Kalium.

0,3021 Substanz ergaben 0,1136 g K_2SO_4, dies entspricht einem Kaligehalt von 17,06 %. Außerdem ergab das Kochen des erhaltenen Kalisalzes mit Anilin und Alkohol die charakteristische Rotfärbung, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure dieselben violetten Nädelchen, wie solche aus dem mittels Bleisuperoxyd hergestellten Kaliumsalz und Anilin erhalten wurden.

Die neue Methode ergab sehr gute Ausbeuten, aus 5 g Amidosäure ca. 4 g Kalisalz der Chinonsulfosäure; diese Methode hat vor der vorher beschriebenen den Vorzug, daß sie erheblich billiger ist und ferner als wesentlichsten Vorteil, daß sie eine sehr rasche Darstellung des chinonsulfosauren Kaliums ermöglicht.

Darstellung des Anilides.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, arbeitet man meistens in alkoholischer Lösung oder Suspension, seltener mit der Lösung des betreffenden Chinons in Eisessig. Letztere Methode kann hier überhaupt nicht in Betracht gezogen werden, da bei längerem Kochen von chinonsulfosaurem Kalium mit Eisessig die Sulfogruppe abgespalten wird. Daher wurde das chinonsulfosaure Kalium in alkoholischer Suspension mit Anilin erhitzt.

Zur Feststellung der besten zu erhaltenden Ausbeuten des auf seine Konstitution zu untersuchenden Körpers wurde das Verhältnis des chinonsulfosauren Kaliums zum Anilin, die Menge Alkohol jedesmal geändert, auch die Zeitdauer des Erhitzens, endlich wurde auch zur Ausfällung der Anilinchinonverbindung die Salzsäure in verschiedener Konzentration zugegeben.

Die besten Resultate wurden erzielt bei einem kleinen Überschuß an Anilin bei der Anwendung von wenig Alkohol, da der Anilinkörper darin etwas löslich; das Erhitzen darf nach Eintritt der blutroten Färbung nicht allzulang fortgesetzt werden, da sonst Spaltungen eintreten; endlich ist es vorteilhaft, die Salzsäure in großer Verdünnung zuzugeben, da einesteils auch leicht Zersetzungen eintreten können, andererseits wirkt die stark verdünnte Salzsäure günstig auf die Ausbeute, da der Körper in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Zu 15 g chinonsulfosaurem Kalium, in 100 ccm Alkohol suspendiert, wurden 55 g frisch destilliertes Anilin zugegeben und am Rückflußkühler nach Eintritt der blutroten Färbung noch ca. 5 Minuten weiter gekocht. Nach dem Filtrieren von dem unveränderten Kalisalz wurde die Lösung erkalten gelassen und sodann mit stark verdünnter Salzsäure versetzt.

Nach einiger Zeit entsteht ein dunkler Niederschlag, unter dem Mikroskop violett scheinende Nädelchen. Als Ausbeute wurden 17 g dieses Körpers erhalten.

Zur Reinigung desselben wurde versucht, ihn umzukrystallisieren. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich der Körper in heißem Nitrobenzol, in kochendem Anilin und in geschmolzenem Phenol mit blutroter Farbe auf. Nach dem Erkalten dieser Lösungen erhält man auch Krystalle, die aber nicht einheitlich sind, sondern unter dem Mikroskop ein Gemisch von Nädelchen, größeren und kleineren Blättchen, teils einzeln, teils in Büscheln gruppiert, darstellen. Zur Reinigung eignen sich

diese Lösungsmittel also nicht, es wurde auch kein geeignetes gefunden. Daher wurden die Nädelchen verbrannt, wie sie aus der Lösung erhalten wurden, nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator.

Analysen.

Wie schon Knapp und G. Schultz, Ann. **210**, 173 und Zincke, Ber. **11**, 1997 hervorgehoben, sind die amidierten Chinode sehr schwer verbrennlich, wodurch ihre Analyse sehr erschwert ist. Ich erzielte gute Resultate durch Verbrennen der Substanz mit einer Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd.

0,2132 g Substanz ergaben 0,4873 g CO_2 und 0,1665 g H_2O, entsprechend 62,34 % CO_2 und 4,54 % H_2O.

0,1317 g Substanz ergaben 0,3001 g CO_2 und 0,0424 g H_2O, entsprechend 62,15 % CO_2 und 4,40 % H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1157 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 730 mm, 21,5° Temp., 10,3 ccm Stickstoff; es entspricht dies einem Stickstoffgehalt von 9,6 %.

0,1433 g Substanz gaben bei 724 mm Barometerstand und einer Temperatur von 22° 12,4 ccm Stickstoff, das ist einem Stickstoffgehalt von 9,36 % entsprechend.

Vergleichen wir nun im Folgenden die Prozentzahlen der möglichen Verbindungen:

A. bei Eintritt von zwei Anilinresten in den Kern der Chinonsulfosäure:

1. $C_6H\begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ SO_3H \\ O \end{cases}$ enthält 7,57 % N, 3,78 % H und 58,37 % C.

2. C_6H_2 { NC_6H_5, NHC_6H_5, SO_3H, O } enthält 7,93 % N, 3,39 % H und 61,16 % C.

3. C_6H_2 { NC_6H_5, SO_3H, NC_6H_5 } enthält 8,30 % N, 4,14 % H und 63,90 % C.

B. bei Eintritt von drei Anilinresten in den Kern:

1. C_6 { O, $NH.C_6H_5$, $NH.C_6H_5$, SO_3H, $NH.C_6H_5$, O } mit 9,11 % N, 62,47 % C und 4,12 % H.

2. C_6H { $N.C_6H_5$, $NH.C_6H_5$, $NH.C_6H_5$, SO_3H, O } mit 9,44 % N, 64,7 % C und 4,27 % H.

3. C_6H_5 { $N.C_6H_5$, $NH.C_6H_5$, SO_3H, $N.C_6H_5$ } mit 9,79 % N, 67,1 % C und 4,43 % H.

C. bei Eintritt von vier Anilinresten:

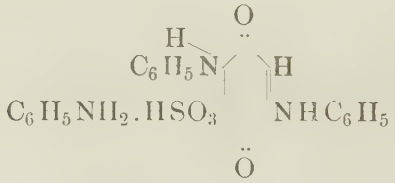
1. C_6 { NC_6H_5, NHC_6H_5, SO_3H, NHC_6H_5, NHC_6H_5, O } enthält 10,5 % N, 67,1 % C und 4,48 % H.

2. C_6 { NC_6H_5, NHC_6H_5, NHC_6H_5, SO_3H, NC_6H_5 } enthält 10,8 % N, 69,2 % C und 4,61 % H.

Wie schon oben näher ausgeführt, sind die gefundenen Analysenzahlen:

1. 9,6 N, 62,34 C und 4,54% H
2. 9,36 » 62,15 » » 4,40 » »

und nach diesen würden wir also die Verbindung B_2, nämlich die Trianilidobenzochinonsulfosäure vor uns haben. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Verbindung erforderte einen Konstitutionsbeweis, in dessen Verlauf sich die interessante Tatsache ergab, daß der Körper ein Anilinsalz darstellt, nämlich das Anilinsalz der 2,5-Dianilidobenzochinonsulfosäure. Dieses Salz hat fast die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die vermeintliche Trianilidochinonsulfosäure, nämlich 62,32% C, 4,53% H, 9,07% N und die Konstitution:



Ähnliche Anilinsalze sind:

Benzolsulfosaures Anilin, $C_6H_5SO_3H \cdot C_6H_5NH_2$ (Gericke, Ann. **100**, 217).

1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Anilin, $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_3(Cl)(NO_2)SO_3H$ (Fischer, Ber. **24**, 3797).

Brombenzol-2,4-disulfosaures Anilin, $C_6H_3Br \cdot \begin{matrix} SO_3H \cdot C_6H_5NH_2 \\ SO_3H \cdot C_6H_5NH_2 \end{matrix}$, (Fischer, Ber. **24**, 3807)

und andere Salze mehr.

Konstitutionsbeweis.

A. Abbau durch Sublimation.

Verhielt sich der zur Untersuchung vorliegende Körper wie ähnlich zusammengesetzte, so mußte durch eine Sublimation die Sulfogruppe abgespalten werden; bei Gegenwart

der Trianilidobenzochinonsulfosäure würde alsdann nach Abspaltung der Sulfogruppe das Trianilidobenzochinon entstehen.

Einen ähnlichen Fall haben wir nämlich bei der Anilidoverbindung:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} O \\ NH.C_6H_5 \\ SO_3H \\ N.C_6H_5 \end{cases},$$

die man durch Kochen des Ammoniumsalzes der Naphthochinonsulfosäure, $C_{10}H_5\overset{O}{\underset{O}{SO_3NH_4}}$, mit Anilin und Alkohol nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält. Erhitzt man diese Verbindung auf 220°, so wird die Sulfogruppe abgespalten, es sublimiert daraus das β-Anilidochinon-α-Anilid:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} O \\ NH.C_6H_5. \\ N.C_6H_5 \end{cases}$$

Erhitzte ich nun den zur Untersuchung vorliegenden Körper auf ca. 315°, so entstand ein braunroter Dampf, der sich zu schönen violetten Nädelchen verdichtete. Dieses Sublimat läßt jedoch unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung betrachtet, neben diesen Nädelchen auch hellrot schimmernde Blättchen erkennen; das Sublimat stellt also keinen einheitlichen Körper dar. Durch Krystallisation, wozu sich als Lösungsmittel nur Nitrobenzol, Phenol und Anilin fanden, wurde versucht, die beiden Körper zu trennen, jedoch stets mit negativen Resultaten; der Sublimationsversuch gab also keinen Weg zur Konstitutionsaufklärung.

Von besseren Erfolgen waren

B. Spaltungen mit Salzsäure.

Zuerst durch Erhitzen des Anilinkörpers mit verdünnter Salzsäure im Bombenrohr auf 150° ausgeführt, ähnlich der

Spaltung des 2-Oxyanthrachinon-1,4-anils nach Lagodzinski (Ann. 344, Heft 1 u. 2), erwies es sich als weit zweckmäßiger, den Körper mit konzentrierter Salzsäure zu erwärmen.

Schon bei ganz gelindem Erwärmen desselben mit konzentrierter Salzsäure tritt Zersetzung des Anilinkörpers ein; es entsteht eine braunrote Lösung, die unter Ausscheidung eines wie roter Phosphor aussehenden Niederschlages rasch farblos wird.

5 g Substanz wurden mit konzentrierter Salzsäure versetzt und eine Stunde etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und der Niederschlag abgesaugt, der mit heißem und sodann mit kaltem Wasser solange ausgewaschen wurde, bis die Salzsäure entfernt war.

Als Ausbeute erhielt ich von dem abgespaltenen Körper ca. 5 g, derselbe ist klein krystallisiert von rötlich violettem Schimmer; unter dem Mikroskop betrachtet sind es Blättchen von fast rhombischer Form. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und den bekannteren Lösungsmitteln, löst sich jedoch in kochendem Eisessig, in geschmolzenem Phenol und heißem Anilin. Mit Natriumbicarbonat erhitzt, erhält man keine Anilinabspaltung mehr; auch ist der Körper in Natronlauge unlöslich geworden, ein Beweis, daß die Sulfogruppe abgespalten ist. Eine Prüfung auf Schwefel durch Erhitzen des abgespaltenen Körpers mit metallischem Natrium ergab die Bestätigung obigen Versuches, auch die quantitative Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat in dem Filtrate von dem roten Niederschlag.

0,4326 g des auf seine Konstitution zu untersuchenden Körpers wurden mit 10 g konzentrierter Salzsäure, wie oben beschrieben, behandelt, der Niederschlag gut mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat nach sehr starker Verdünnung mit Wasser zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid versetzt.

Es ergab sich 0,2208 g Bariumsulfat, das entspricht einem Schwefelgehalt von 7,05 %, berechnet 7,42 bezw. 7,44 % Schwefel.

Durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure wird ferner auch Anilin abgespalten, das sich mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure in salzsaures Anilin umsetzt und nach der Verdünnung mit Wasser in Lösung geht. Das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge erhitzt, ergab einen deutlichen Geruch nach Anilin. Mittels Wasserdampf wurde dasselbe übergetrieben und nach dem Versetzen mit überschüssiger Chlorkalklösung durch die intensiv violette Färbung als solches erkannt.

Die Abspaltung des Anilins war jedoch nur eine teilweise, da der abgespaltene Körper noch reichlich Stickstoff enthielt.

Da das gewöhnliche Chinon durch die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Monochlorhydrochinon übergeht, so wurde der Spaltungskörper auch auf Chlor geprüft; letzteres konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, der abgespaltene Körper enthält also die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure ergeben sich also folgende Veränderungen:

a) vollständige Abspaltung der Sulfongruppe,

b) teilweise Abspaltung der Anilinreste.

Analysen des Spaltungskörpers.

0,1371 g Substanz gaben 0,3735 g CO_2 und 0,0652 g H_2O, d. i. C 74,29 %; H 5,25 %.

0,1145 g Substanz gaben 0,3117 g CO_2 und 0,0509 g H_2O, d. i. C 74,25 %; H 4,97 %.

0,1169 g gaben 10,6 ccm N bei einem Barometerstand von 720 mm und 20° T., d. i. ein Stickstoffgehalt von 9,81 %.

Diese Analysenzahlen, sowie alle anderen oben erwähnten Eigenschaften weisen auf das 2,5-Dianilido-

chinon hin, das man am einfachsten durch Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol erhält.

Das 2,5-Dianilidochinon enthält nämlich:

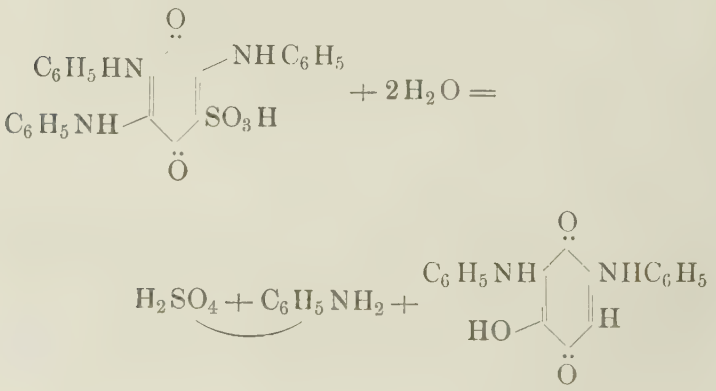
Gefunden:

C 74,43 %; H 4,87 %; N 9,67 %
» 74,29 »; » 5,25 »; » 9,81 »
» 74,25 »; » 4,97 »; » 9,92 »

Zum Vergleich wurde das 2,5-Dianilidochinon durch Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol hergestellt und zeigten alle Eigenschaften des abgespaltenen Körpers völlige Übereinstimmung mit demselben, so die Krystallisation, die Löslichkeit in Nitrobenzol und Anilin, ferner die Unschmelzbarkeit, Sublimationsfähigkeit, Löslichkeit in Vitriolöl mit blutroter Farbe, Reduktion zu einem weißen Körper durch Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure.

Aus dieser Spaltung läßt sich der Schluß ziehen, daß zwei Anilingruppen in anderer Weise gebunden sind, als die dritte, welch letztere infolge ihrer leichten Abspaltungsfähigkeit lockerer sitzen muß.

Bei gleichartiger Kettung der Anilingruppen an den Kern hätte eigentlich ein Dianilidooxychinon entstehen müssen, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Vermutlich entsteht beim Kochen von chinonsulfosaurem Kalium mit Anilin und Alkohol zuerst das Kaliumsalz der Dianilidochinonsulfosäure, das beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und durch die Gegenwart von Anilin in das Anilinsalz der Dianilidochinonsulfosäure übergeht.

Die Reaktion würde also ganz ähnlich wie die Bildung des Chlordianilidochinons verlaufen. So entsteht durch Kochen von Chlor-*p*-dioxychinon mit Anilin und Alkohol des Chlordianilidochinon, durch Kochen von Nitrochinon mit Anilin und Alkohol des Dianilidonitrochinon.

Durch die Isolierung des Kalisalzes der Dianilidochinonsulfosäure, sowie durch die Umsetzung desselben in das Anilinsalz konnte die Richtigkeit obiger Folgerung festgestellt und damit auch der endgiltige Konstitutionsbeweis erbracht werden.

Kaliumsalz der Dianilidochinonsulfosäure.

10 g chinonsulfosaures Kalium wurden mit 10 g Anilin und 50 ccm Alkohol ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten chinonsulfosauren Kalis wurde das Filtrat in Eis gestellt, worauf nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Wände des Gefäßes mit einem Glasstab reichliche Krystallisation erfolgte, sehr feine hellscheinende Nädelchen unter dem Mikroskop. Dieselben wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Eis gekühltem Äthylalkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen.

Er stellt, so gereinigt und getrocknet, einen rotbraunen Körper dar, der leicht in heißem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löslich, ziemlich schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Äther. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön violetter Farbe auf; durch Zugabe von Wasser entsteht ein gelber Niederschlag. Schöne Krystalle erhält man durch Umkrystallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol, besonders aber aus Wasser, schön dunkelviolett glänzende Nädelchen. Beim Erhitzen

mit Wasser, Alkalien und Säuren erhält man keine Anilinabspaltung mehr, wie dies bei dem zur Konstitution zu untersuchenden Körper der Fall ist. Dagegen entsteht beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung der Sulfogruppe das Dianilidochinon.

Auf gebeizter Wolle zieht der Körper nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in rötbraunen Tönen; das Salz hat also den Charakter eines Farbstoffes.

Analysen.

Dieselben wurden ausgeführt mit der aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz nach dem sorgfältigen Auswaschen desselben mit Äther und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator.

Kalibestimmung.

0,2014 g Substanz gaben 0,0412 g K_2SO_4,
0,3125 » » » 0,0651 » K_2SO_4.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

0,1512 g gaben 0,2923 g CO_2 und 0,0458 g H_2O,
0,0987 » » 0,1918 » CO_2 » 0,0287 » H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:
C_6H	O		
	NHC_6H_5	9,56 K	9,13 bezw. 9,31 % K
	NHC_6H_5	52,94 C	52,72 » 53,01 » C
	SO_3K	3,18 H	3,40 » 3,27 » H
	O		

Ein Kaliumsalz der Trianilidochinonsulfosäure

$$C_6 \begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ SO_3K \\ O \end{cases}$$

würde enthalten 8,35 % K, 3,85 % H und 61,77 % C.

Der enthaltene Körper ist also das Kaliumsalz der Dianilidochinonsulfosäure.

Ammoniumsalz der Dianilidochinonsulfosäure.

Dieses wird aus dem chinonsulfosauren Ammonium durch Erwärmen mit der theoretisch berechneten Menge Anilin und wenig Alkohol erhalten. Wird Anilin im Überschuß angewendet und zu stark gekocht, so entsteht direkt ohne Ansäuern das Anilinsalz; das Ammoniak wird dann nach dem Massenwirkungsgesetz durch Anilin verdrängt. 5 g Ammoniumsalz der Chinonsulfosäure wurden mit 5 g Anilin und 30 ccm Alkohol langsam auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktion tritt hier rascher ein, als beim Kaliumsalz; es entsteht eine tiefblutrote Lösung, aus der man durch Eiskühlung das dianilidochinonsulfosaure Ammonium erhält.

Dieses Salz ist in Äthyl- und Methylalkohol löslich. Durch Erhitzen auf dem Platinblech sublimiert dasselbe ohne Rückstand, sonst zeigt es ein dem Kalisalz völlig ähnliches Verhalten.

Stickstoffbestimmung.

0,2510 g Substanz ergaben 25,9 ccm N bei einem Barometerstand von 721 mm und 21° T.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H\begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ SO_3NH_4 \\ O \end{cases}$	
N 10,8%.	N 11,01%.

Anilinsalz.

5 g dianilidochinonsulfosaures Kalium wurden in heißem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit verdünnter Salz-

säure versetzt und dann eine Mischung von 5 g Anilin mit 20 ccm Alkohol zugegeben.

Unter schwacher Erwärmung tritt Reaktion ein, worauf man aus der Lösung nach dem Abkühlen das Anilinsalz in den charakteristisch gruppierten, schön violetten Nädelchen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, dieselbe Form wie die direkt ohne Isolierung des Kalisalzes erhaltenen zeigten. Als Ausbeute wurden 4 g Anilinsalz erhalten.

Die Nädelchen spalten durch Kochen mit Säuren oder Alkalien ebenfalls Anilin ab, lösen sich in konzentrierter Säure mit derselben violetten Tönung auf, sublimieren beim starken Erhitzen ohne Rückstand und zeigen so alle Reaktionen des ursprünglich erhaltenen Körpers.

Stickstoffbestimmung.

0,1699 g Substanz ergaben 14,7 ccm N bei 724 mm Barometerstand und 22° T.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H\begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ SO_3H.H_2NC_6H_5 \\ O \end{cases}$	9,07 %	9,34 %.

Nach diesen Ausführungen ist somit erwiesen, daß der zu untersuchende Körper das Anilinsalz der Dianilidochinonsulfosäure ist; die Reaktion von chinosulfosaurem Kalium mit Anilin ist also völlig analog derjenigen von Chinon mit Anilin.

Dem Anilinsalz ähnliche Salze sind:

o-Toluidinsalz.

Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Lösung von dianilidochinonsulfosaurem Kalium in Wasser mit einer Lösung von *o*-Toluidin in Alkohol versetzt. Nach dem

Ansäuern mit verdünnter Salzsäure krystallisiert nach einiger Zeit das *o*-Toluidinsalz in sehr kleinen rotbraunen Nädelchen aus. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, löst sich jedoch leicht in Äthylalkohol auf.

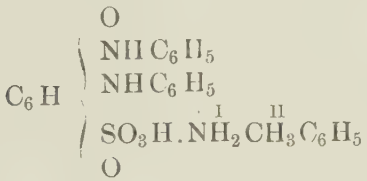
Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgelöst; setzt man dieser Lösung Wasser zu, so entsteht ein rotgelber Niederschlag. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Carbonaten der Alkalimetalle wird *o*-Toluidin in schwarzen Öltröpfchen abgeschieden.

Auf dem Platinblech erhitzt, sublimiert das Salz, ohne zu schmelzen.

Bei dem aus Äthylalkohol umkrystallisierten Salz wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,2090 g Substanz gaben 0,4821 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

II. 0,1699 g gaben bei 724 mm Barometerstand und 22° T. 14,2 ccm N.



Berechnet für:	Gefunden:
C 62,89 %.	C 62,91 %.
H 4,82 »	H 5,09 »
N 8,80 »	N 9,01 »

p-Toluidinsalz.

Dasselbe wird durch Zusatz einer Lösung von *p*-Toluidin zu dem in Wasser gelösten dianilidochinonsulfosaurem Kalium nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisiert aus der Lösung in braunroten zu strahligen Büscheln vereinigten Nädelchen.

Wie die vorhergehenden Salze, sublimiert es beim Erhitzen, spaltet durch Alkalien und Carbonaten desselben

p-Toluidin ab und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorhandensein obigen Salzes.

0,2162 g Substanz ergaben 17,8 ccm N bei einem Barometerstand von 720 mm und 21° T.

	Berechnet für:	Gefunden:
C_6H	O NHC_6H_5 NHC_6H_5 $SO_3H \cdot NH_2 CH_3 C_6H_5$ O	
	$N = 8{,}80\,\%$	$N = 8{,}91\,\%$

α-Naphthylaminsalz,

nach derselben Methode wie die vorhergehenden Salze gewonnen, verhält sich chemisch genau wie die anderen; charakteristisch für dasselbe ist jedoch seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Es krystallisiert aus Alkohol in dunkelroten Nädelchen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1122 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 23° und 723 mm Barometerstand 8,7 ccm N, d. i. ein N-Gehalt von 8,24 %.

Berechnet für: C_6H { O, NHC_6H_5, NHC_6H_5, $SO_3H \cdot NH_2 C_{10} H_7$, O } $= 8{,}18\,\%$

Das *p*-Phenylendiaminsalz und das Benzidinsalz sind tiefdunkelrote Körper, die sich ebeno leicht wie die vorher angeführten Salze bilden; die leichte Salzbildung ist also geradezu typisch für die Dianilidochinonsulfosäure.

Die Reduktion des Ammoniumsalzes sowie der

sämtlich vorhergehenden durch schweflige Säure zu den betreffenden dianilidochinonsulfosauren Salzen waren erfolglos; dagegen entsteht durch Kochen der Salze mit Zinnchlorürlösung unter Abspaltung der Sulfogruppe ein weißer Hydrochinonkörper. Bei dem Anilin-*o*- und *p*-Toluidin- und α-Naphthylaminsalz wird durch die konzentrierte Salzsäure natürlich auch Anilin, resp. *o*-Toluidin, *p*-Toluidin und α-Naphthylamin abgespalten.

Die Reduktion wurde in der Weise ausgeführt, daß man das betreffende Salz solange mit Zinnchlorürlösung erhitzte, bis das dunkelgefärbte Salz vollständig weiß wurde.

Der Hydrochinonkörper ist sehr unbeständig, schon bei ganz kurzem Liegen an der Luft färbt er sich grün und dann braun; auch in der Zinnchlorürlösung treten bald dieselben Färbungen auf.

Infolge der Unbeständigkeit konnte der Körper nicht zur Analyse gebracht werden, daher wurde der Zinnchlorürlösung etwas Eisenchlorid zugefügt. Es tritt sofort Oxydation des Hydrochinonkörpers ein, das erhaltene braune Oxydationsprodukt charakterisiert sich nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus kochendem Nitrobenzol als das Dianilidochinon in allen seinen Eigenschaften.

Einwirkung von anderen Aminen auf chinonsulfosaures Salz.

Während *o*- und *p*-Nitranilin mit dem chinonsulfosauren Kalium überhaupt nicht reagieren, treten beim Kochen des genannten Salzes mit Diphenylamin, *m*-Phenylendiamin und *o*-Toluidin wohl Färbungen auf, es gelang jedoch trotz mannigfacher Versuche, nicht aus diesen Lösungen einen ansehnlichen einheitlichen Körper zu isolieren.

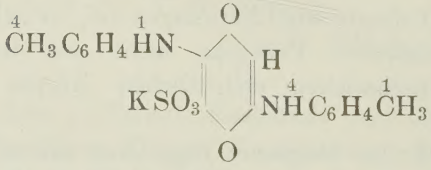
Dagegen entsteht bei längerem Digerieren mit *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung eine tiefbraunrote Färbung; durch Eiskühlung krystallisierte ein braunroter Körper aus, dunkle Nädelchen unter dem Mikroskop.

5 g chinonsulfosaures Kalium wurden mit 8 g *p*-Toluidin, in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Rückflußkühlung zwei Stunden lang gekocht. Die entstandene braunrote Lösung wurde von dem ungelösten chinonsulfosauren Kalium abfiltriert und in Eis gestellt, worauf nach einiger Zeit die Nädelchen auskrystallisierten. Nach beendeter Krystallisation wurden dieselben abgesaugt, zuerst mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol und Äther solange ausgewaschen, bis kein Geruch nach *p*-Toluidin mehr bemerkbar war. Als Ausbeute wurden 4 g dieser Nädelchen erhalten; sie sind in kaltem Wasser und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter dagegen in der Siedehitze; von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit intensiv blauer Farbe aufgenommen, setzt man zu dieser Lösung Wasser zu, so färbt sich diese rot und nach einiger Zeit scheiden sich braunrote Flocken ab. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sich der Körper, es entweicht ein braunweißes Sublimat unter Zurücklassung eines weißen Rückstandes von Kaliumsulfat.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz ergab folgende analytische Zahlen:

0,1800 g Substanz ergaben 0,0364 g Kaliumsulfat, d. i. ein Kaligehalt von 9,06 %.

0,2513 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 724 mm und 21,5 ° T. 15,6 ccm N, das entspricht einem N-Gehalt von 6,74 %.

Berechnet für:	Gefunden:
	
N = 6,42 %	N = 6,79 %
K = 8,95 »	K = 9,06 »

Wir sehen also, daß sich das *p*-Toluidin genau so verhält, wie das Anilin, es ergeben sich somit nach dieser Richtung keine neuen Gesichtspunkte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Vorstande des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Gustav Schultz, für seine freundliche Unterstützung durch wertvolle Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.